

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ KONCENTRACIJE KLORIDNIH IONA NA
KOROZIJU CuAlMn LEGURE

ZAVRŠNI RAD

MIHAELA STORIĆ

Matični broj: 874

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ KONCENTRACIJE KLORIDNIH IONA NA
KOROZIJU CuAlMn LEGURE

ZAVRŠNI RAD

MIHAELA STORIĆ

Matični broj: 874

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TEHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

INFLUENCE OF CHLORIDE ION CONCENTRATION ON
CORROSION OF CuAlMn ALLOY

BACHELOR THESIS

MIHAELA STORIĆ

Parent number: 874

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na XXI.sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta.
Mentor: Izv.prof.dr.sc.Ladislav Vrsalović
Pomoć pri izradi:

UTJECAJ KONCENTRACIJE Kloridnih Iona Na KOROZIJU CuAlMn LEGURE

Mihaela Storić, 874

Sažetak:

U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja koncentracije kloridnih iona na korozijско ponašanje legure CuAlMn. Ispitivanja su provedena u 0,1 %, 0,5 %, i 1,5 % NaCl otopini. Elektrokemijско ispitivanja provedena su mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon polarizacijskih mjerenja, površine elektroda vizualno su analizirane optičkim mikroskopom. Rezultati elektrokemijških mjerenja su pokazali da povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do porasta gustoće korozijске struje i do sniženja vrijednosti polarizacijskog otpora što ukazuje na intenzivniju koroziju legure. Snimke površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja optičkim mikroskopom potvrđuju da dolazi do opće korozije legure.

Ključne riječi: legure s prisjetljivosti oblika, CuAlMn legura, korozija, elektrokemijске metode

Rad sadrži: 40 stranica, 19 slika, 4 tablice i 30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko	predsjednik
2. Dr. sc. Mario Nikola Mužek, znan.sur.	član
3. Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

Datum obrane: 26.09.2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENT CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Undergraduated study of chemical technology

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. XXI.

Mentor: Ph.D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor

Technical assistance:

INFLUENCE OF CHLORIDE ION CONCENTRATION ON CORROSION OF CuAlMn ALLOY

Mihaela Storić, 874

Abstract:

This thesis presents the results of the investigation of the influence of chloride ion concentration on corrosion behavior of CuAlMn alloys. Investigation were performed by 0,1 %, 0,5 % and 1,5 % NaCl solution. Electrochemical investigations were performed by open circuit potential measurements, linear and potentiodynamic polarization measurements. After polarization measurements, electrode surfaces were investigated by optical microscope. The results of electrochemical measurements have shown that increasing the concentration of chloride ions leads to increased values of corrosion current density and decreased values of polarization resistance, which indicated the higher corrosion attack on alloy. Investigations of alloy surface by optical microscope have confirmed the occurrence of the uniform corrosion on the surface.

Keywords: shape memory alloy, CuAlMn alloy, corrosion, electrochemical methods,

Thesis contains: 40 pages, 19 pictures, 4 tables and 30 references

Origin: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor	chair person
2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, Research Associate	member
3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor	supervisor

Defence date: 26.09.2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od srpnja do rujna 2017. godine.

Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-3405.

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću koji je svojim stručnim savjetima oblikovao ideju te mi pomogao pri izradi ovog završnog rada.

Hvala svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu koji su mi svojim radom pomogli u stjecanju znanja.

Najveća hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja.

Mihaela Storić

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Izvršiti praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0,1 %, 0,5 %, i 1,5 % otopini NaCl, pH= 7,4, T= 37 °C.
2. Metodom linearne polarizacije odrediti vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) CuAlMn legure u 0,1 %, 0,5 %, i 1,5 % otopini NaCl, pH= 7,4, T= 37 °C.
3. Potenciodinamičkom metodom ispitati korozijsko ponašanje CuAlMn legure u 0,1 %, 0,5 %, i 1,5 % otopini NaCl, pH= 7,4, T= 37 °C te odrediti elektrokemijske parametre: korozijski potencijal (E_{kor}), gustoću korozijske struje (i_{kor}) te nagibe anodnih (β_a) i katodnih (β_k) Tafelovih pravaca.
4. Snimiti površine elektroda optičkim mikroskopom nakon provedenih polarizacijskih ispitivanja.

SAŽETAK

U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja koncentracije otopina NaCl na korozijsko ponašanje legure CuAlMn. Ispitivanja su provedena u 0,1 %, 0,5 %, i 1,5 % NaCl otopini. Elektrokemijska ispitivanja provedena su mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon polarizacijskih mjerenja, površine elektroda ispitane su optičkim mikroskopom. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja su pokazali da povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do porasta gustoće korozijske struje i do sniženja vrijednosti polarizacijskog otpora, što ukazuje na intenzivniju koroziju legure. Snimke površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja optičkim mikroskopom potvrđuju da dolazi do opće korozije legure.

Ključne riječi: legure s prisjetljivosti oblika, CuAlMn legura, korozija, elektrokemijske metode

ABSTRACT

This thesis presents the results of the investigation of the influence of NaCl corrosion behavior of CuAlMn alloys. Investigations were performed by 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % and 1.5 % NaCl solution. Electrochemical investigations were performed by open circuit potential measurements, linear and potentiodynamic polarization measurements. After polarization measurements, electrode surfaces were investigated by optical microscope. The results of electrochemical investigations have shown that increasing the concentration of chloride ions leads to increased values of corrosion current density and decreased values of polarization resistance, which indicated the higher corrosion attack on alloy. Investigations of alloy surface by optical microscope have confirmed the occurrence of the uniform corrosion on the surface.

Keywords: shape memory alloy, CuAlMn alloy, corrosion, electrochemical methods

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. Bakar	3
1.2. Legure bakra	4
1.3. Legure s prisjetljivosti oblika.....	5
1.3.1. Svojstva legura s prisjetljivosti oblika	6
1.3.2. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika.....	9
1.3.3. Efekt prisjetljivosti oblika	10
1.3.4. Primjena legura s prisjetljivosti oblika	11
1.3.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra	13
1.4. Korozija.....	15
1.4.1. Kemijska korozija	15
1.4.2. Elektrokemijska korozija	16
1.4.3. Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala	16
1.4.4. Korozija bakra i njegovih legura.....	17
1.4.5. Određivanje brzine korozije DC – tehnikama	18
2. EKSPERIMENTALNI DIO	20
2.1. Priprema radne elektrode	21
2.2. Priprema otopina	21
2.3. Aparatura.....	21
2.4. Metode mjerenja	22
3. REZULTATI.....	24
3.1 Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga	25
3.1.1. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije	26
3.1.2. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja	27

3.1.3. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom	28
4. RASPRAVA	30
5. ZAKLJUČCI.....	35
6. LITERATURA	37

UVOD

Materijalni proizvodi ljudskog društva izloženi su različitim kemijskim, fizikalnim i biološkim utjecajima koji mogu štetno djelovati na njih smanjujući tako njihovu upotrebnu vrijednost. Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Proces korozije čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi, što znači da je korozija spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti.^{1,2}

Bakar i njegove legure imaju široku praktičnu primjenu zbog visoke električne i toplinske vodljivosti, povoljnih mehaničkih svojstava i dobre korozijske otpornosti. Najpoznatije legure bakra su mjedi (legure Cu-Zn), legure Cu-Ni i Cu-Al te bronce (legure Cu-Sn ili više legiranih elemenata kao što su P, S, Al, Zn).³ U posebnu skupinu legura bakra spadaju, tzv. legure s efektom prisjetljivosti oblika kod kojih dolazi do fazne transformacije pri nižim temperaturama uslijed čega dolazi do promjene volumena i oblika kao i promjene strukture. U ovu grupu legura ubrajaju se legure na bazi bakra oblika Cu-Zn-X (X=Al, Si, Sn, Ga, Mn), Cu-Al-X (X=Ni, Be, Zn, Mn) i Cu-Zn-Al-X (X=Ni, Mn).⁴ Zbog vrlo raznolike primjene, ove legure su izložene različitim korozivnim sredinama, što može ugroziti njihov mehanički integritet.

Kloridni ioni predstavljaju jedan od najčešćih i najopasnijih korozijskih agensa zbog čega su provedena ispitivanja korozijskog ponašanja lijevane legure CuAlMn u različitim koncentracijama NaCl otopina.

1. OPĆI DIO

1.1. Bakar

Elementarni bakar je metal sjajne, svijetle crvene do crvenkastosmeđe, specifične „bakrene“ boje, male tvrdoće i čvrstoće, vrlo žilav i rastezljiv (slika 1.). U antičko doba dolazio je gotovo jedino s Cipra stoga je bio poznat pod nazivom *aes cyprium* (ciparska ruda) ili u kraćem obliku *cyprium*. Upravo od tog naziva potječe latinsko ime *cuprum*, po čemu je dobio simbol Cu u periodnom sustavu elemenata.³



Slika 1.*Bakar*⁵.

U periodnom sustavu elemenata bakar je smješten u skupinu 1B pod rednim brojem 29. Elemente iz ove skupine karakterizira po jedan elektron u s-orbitali najvišeg energetskog nivoa te popunjene odgovarajuće d-orbitale. Temperatura vrelišta čistog bakra iznosi 3210 °C, dok temperatura tališta bakra iznosi 1083 °C. Upravo visoka vrijednost tališta ukazuje na to da u metalnoj vezi pored s-elektrona sudjeluje barem još po jedan d-elektron.

U prirodi se nalazi i kao elementarna tvar, ali se pretežno javlja u obliku sulfidnih, oksidnih te karbonatnih ruda.

Čisti metal je vrlo žilav, može se lako kovati i valjati u hladnom i vrućem stanju. U usporedbi s drugim obojenim metalima kao što su cink, olovo i kositar, bakar ima znatno veću tvrdoću. Prisustvo raznih nečistoća u bakru znatno mijenja njegova svojstva. Nečistoće u bakru se nalaze u obliku krutih otopina (Fe, Ni, As, Sb, P) ili kao neotopljene primjese (Bi, Pb, Se, Te, S). Izlaganjem bakra utjecaju atmosfere tijekom vremena na površini bakra stvara se prevlaka zelene boje, tzv. patina. Patina se sastoji od karbonata, oksida i hidroksida bakra i dobro štiti metal od daljnjeg razaranja.²

Uporaba bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti na koroziju i dobrim mehaničkim svojstvima. Poslije srebra, bakar ima

najbolju električnu vodljivost, stoga se preko 50 % ukupne proizvodnje bakra upotrebljava za izradu različitih elemenata i uređaja u elektroindustriji.⁶

1.2. Legure bakra

Legure su materijali s metalnim svojstvima koji se sastoje od dvaju ili više komponenti od kojih je najmanje jedna komponenta metal, a druga može biti metal ili nemetal. Čisti metali mogu imati nedovoljno dobra kemijska ili mehanička svojstva. Legiranje metala s drugim elementima iz tog razloga omogućava poboljšanje mehaničkih ili kemijskih svojstava metala kao što su povećanje čvrstoće, tvrdoće, korozijske otpornosti, obradivosti itd.

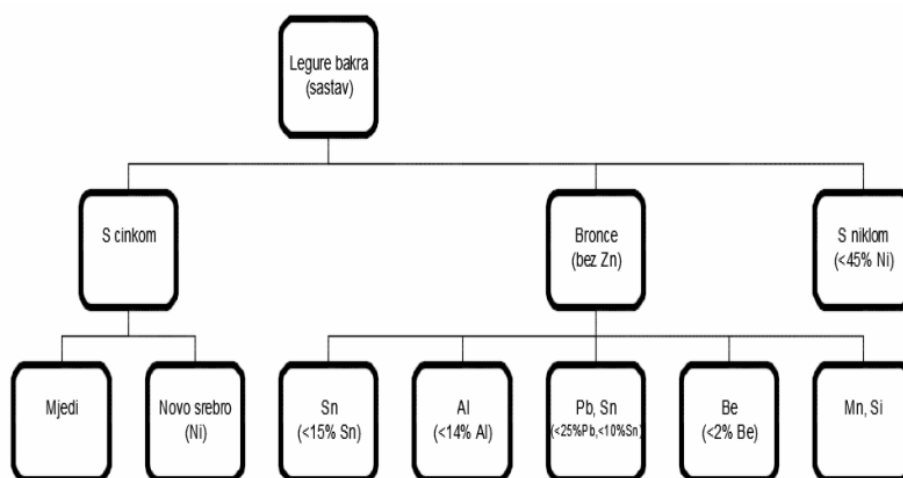
Legure bakra su tehnički važni materijali odličnih mehaničkih svojstava. Mogu se dobro lijevati i obrađivati metodama tople i hladne deformacije te termičkim metodama. Uz to bakrene legure su vrlo dobri vodiči električne struje i topline, a također posjeduju visoku otpornost prema koroziji i habanju. Bakrene legure obično se klasificiraju prema glavnim legiranim elementima, ali svaka pojedina vrsta može sadržavati i druge elemente koji imaju značajan utjecaj na specifična svojstva. Glavne vrste legura bakra su mjed i bronca.⁶

Mjed ili mesing je legura bakra s cinkom, a može sadržavati i druge elemente. U mjedi ima 20 do 44 % Zn i eventualno do 3 % Pb. Osim obične, postoje i specijalne vrste mjedi koje kao legirajuće dodatke sadrže aluminij (do 2 %), kositar (do 1,3 %), nikal (do 2 %), željezo (do 1,5 %), mangan (do 3 %), silicij (do 0,8 %) itd.

Legura s manje od 39 % Zn je jednofazna (α -mjed), a legura s 39 do 44 % Zn sastoji se od dviju faza (α - i β -mjedi). Ove legure su otporne na koroziju, tvrde od bakra i cinka, a mekše od bronce, zbog čega se lakše obrađuju, bolje izvlače, valjaju i savijaju, tj. mogu se dobro tokariti, lijevati i polirati. Ta povoljna svojstva mjedi posljedica su njezine kristalne strukture te fine i kompaktne mikrostrukture. U vrućim oksidirajućim plinovima mjed ima bolju postojanost od bakra uslijed nastajanja površinskog zaštitnog sloja oksida u kojem se nalazi i cinkov oksid.

Bronce su općenito sve bakrene slitine koje sadržavaju više od 60 % bakra uz dodatak jednoga (najčešće kositar) ili više legiranih elemenata (fosfor, silicij, aluminij ili cink), među kojima cink nije glavni sastojak. Za elektrotehniku su bitne legure koje sadrže više od 97 % bakra, a to su berilijeva i kadmijeva. Pod nazivom bronca obično se misli na kositrene bronce. Kositrene bronce koje sadrže 5 do 20 % Sn, a eventualno i 2 do

7 % Zn, donekle su postojanije od bakra u vrućim oksidirajućim plinovima, u vlažnoj atmosferi, morskoj vodi, sulfatnoj te organskim kiselinama. Korozijska otpornost kositrenih bronci u kloridnoj kiselini i u lužinama često je nešto brža od korozijske bakra. Kositrene bronce posjeduju veliku otpornost na erozijsku korozijsku. Dio bronci je izuzetno otporan na korozijsku, a dio ima dobra klizna svojstva. One su najrasprostranjenije legure bakra s vrlo raznolikom primjenom koja slijedi na osnovi sljedećih svojstava: dobre električne i toplinske vodljivosti, dobrih mehaničkih svojstava, mogućnosti prerade u hladnom i toplom stanju te otpornosti prema korozijskoj. Bronce se koriste za izradu izmjenjivača topline te u kemijskoj i petrokemijskoj industriji i brodogradnji.² Na slici 2 dana je klasifikacija legura bakra.



Slika 2. Klasifikacija bakrenih legura⁶

1.3. Legure s prisjetljivosti oblika

Legure s efektom prisjetljivosti oblika (engl. *Shape memory alloy* (SMA)) pripadaju skupini legura koje imaju sposobnost da se pri određenoj toplinskoj obradi vrate u njihov prethodno definirani oblik ili stanje. Prilikom fazne transformacije, koja se događa na nižim temperaturama, kod ovih legura javljaju se promjene u strukturi, obliku te volumenu.³ Ako se takve legure plastično deformiraju na jednoj temperaturi, one će se u potpunosti „oporaviti“, tj. poprimiti svoj izvorni oblik izlaganjem višoj temperaturi.⁷ Prilikom oporavka ove legure mogu proizvesti pomak ili silu kao funkciju temperature. U mnogim legurama moguća je kombinacija oba efekta: pomaka i sile. Zagrijavanjem se, kod ovih legura, može postići promjena oblika, položaja, privlačenje materijala, njegovo proširivanje, sabijanje, savijanje ili vrtnja. Glavne značajke

materijala koji posjeduju svojstvo prisjetljivosti oblika uključuju: visoku silu tijekom promjene oblika, relativno veliku deformaciju oblika s malom promjenom temperature, visoku čvrstoću, dobru oblikovnost i jednostavnost primjene.⁸

1.3.1. Svojstva legura s prisjetljivošću oblika

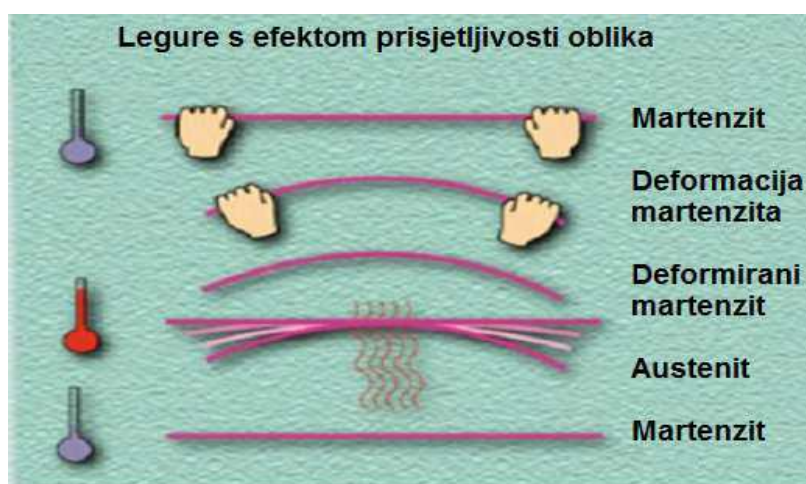
Dvije faze najznačajnije za legure s prisjetljivošću oblika su:

- austenit – A (stabilan na višim temperaturama),
- martenzit – M (stabilan na nižim temperaturama).

Navedene faze razlikuju se u kristalnim strukturama. U odnosu na kristalno zrno austenitne faze moguće je nastajanje 6 grupa martenzitnih pločica s po 4 međusobno različite orijentacije martenzita, tj. ukupno su moguće 24 varijante martenzita. Morfologija martenzita može biti samoprilagođavajuća ili naprežanjem inducirana, a martenzitna faza nastaje u obliku tankih pločica, iglica ili letvica s dobro definiranom kristalnom orijentacijom u odnosu na kristal početne austenitne faze.

Ponašanje legura s prisjetljivošću oblika mnogo je kompleksnije od uobičajenih materijala. Njihova upotreba zahtjeva jedinstvena svojstva, a to su pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika koja su posljedica fazne transformacije austenita u martenzit.¹⁰

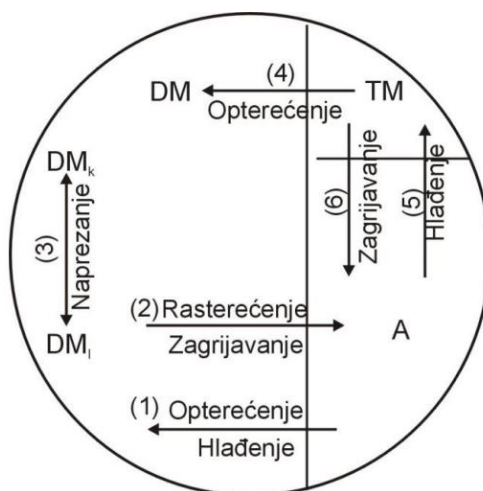
Shematski prikaz promjena oblika pod utjecajem temperature prikazan je na slici 3.



Slika 3. Transformacija legura s efektom prisjetljivosti oblika¹¹.

Austenit i samoprilagođavajući martenzitet mogu koegzistirati tijekom toplinskih ciklusa bez naprezanja. Veze između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita induciranog naprežanjem i šest mogućih transformacija između njih su (slika 4.) :

1. Austenit se transformira u naprežanjem induciran martenzitet pod djelovanjem naprežanja ($A \rightarrow DM$).
2. Naprežanjem induciran martenzitet se transformira povratno u austenit nakon rasterećenja na visokim temperaturama ($DM \rightarrow A$).
3. Naprežanjem induciran martenzitet (varijanta k) transformira se u drugi naprežanjem induciran martenzitet (varijanta l) pri naprežanju ($DM_k \rightarrow DM_l$).
4. Samoprilagođavajući martenzitet transformira se u naprežanjem induciran martenzitet pri određenom naprežanju ($TM \rightarrow DM$).
5. Austenit se transformira u naprežanjem induciran martenzitet pri naprežanju ($A \rightarrow DM$).
6. Samoprilagođavajući martenzitet se transformira u austenit pri zagrijavanju ($TM \rightarrow A$).



A – austenit,

TM – samoprilagođavajući martenzitet,

DM – naprežanjem inducirani martenzitet,

DM_k – naprežanjem inducirani martenzitet (varijanta k),

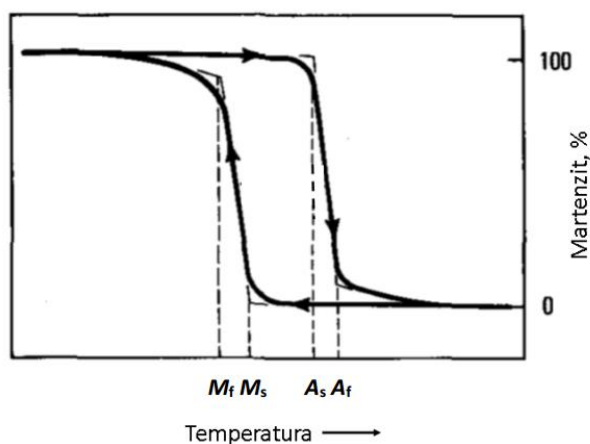
DM_l – naprežanjem inducirani martenzitet (varijanta l).

Slika 4. Shematski prikaz šest faznih transformacija legura s prisjetljivošću oblika¹⁰.

Cjelokupni ciklus austenitno-martenzitne transformacije karakteriziran je sljedećim temperaturama:

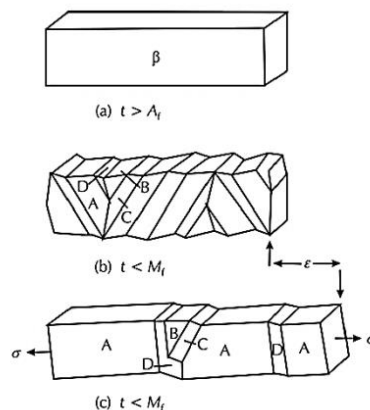
- A_s – temperatura početka austenitne transformacije,
- A_f – temperatura završetka austenitne transformacije,
- M_s – temperatura početka martenzitne transformacije i
- M_f – temperatura završetka martenzitne transformacije.

Najvažniji faktori koji utječu na vrijednosti ovih temperatura su: kemijski sastav legure, način toplinske obrade, brzina hlađenja, veličina zrna i broj transformacijskih ciklusa.¹² Tijekom transformacije dolazi do temperaturne histereze jer se transformacije koje se odvijaju zagrijavanjem i hlađenjem temperaturno ne preklapaju, kako je prikazano na slici 5.



Slika 5. Martenzitna transformacija u ovisnosti o temperaturi – shematski prikaz¹³.

Prilikom fazne transformacije legure s prisjetljivosti oblika, transformacija kreće iz faze visoke uređenosti (austenitna β faza – slika 6 (a)) u fazu niske uređenosti (slika 6 b)). Ukoliko nema primjene naprezanja, martenzit nastaje spontano srastanjem ili klizanjem te nema promjene oblika. Ako se primjeni mehaničko opterećenje, martenzitne se pločice reorijentiraju te dolazi do neelastičnog istezanja, gdje u smjeru primijenjenog naprezanja nastaje dominantna varijanta A martenzita (slika 6 (c)).⁷



Slika 6. (a) Shematski prikaz kristala β faze, (b) spontano nastali martenzit (A, B, C, D – sraslačke varijante nakon hlađenja i transformacije u martenzit), (c) martenzitetna struktura nakon podvrgavanja naprezanju¹⁰.

Nakon zagrijavanja iznad određene temperature martenzit se transformira u austenit pri čemu deformacija nestaje.

1.3.2. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

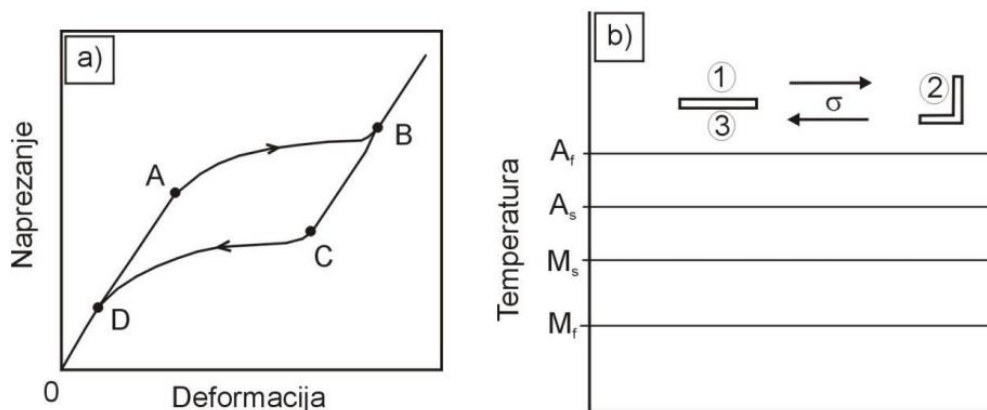
Slitine s prisjetljivošću oblika karakterizira nekoliko specifičnih pojava poput pseudoelastičnosti, superelastičnosti, efekta prisjetljivosti oblika i tzv. „rubber – like“ ponašanja. Najvažniji oblici termomehaničkog ponašanja legura s prisjetljivosti oblika su pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika.¹⁰

1.3.2.1. Pseudoelastičnost

Pseudoelastičnost je pojava nastajanja martenzitetne faze primjenom termomehaničkog opterećenja tijekom kojeg iz austenitne faze nastaje naprezanjem inducirani martenzit pri stalnoj temperaturi. Proces je povezan sa znatnom neelastičnom deformacijom, koja nestaje nakon rasterećenja, odnosno martenzitetno-austenitne transformacije.

Pseudoelastičnost se odvija na temperaturama iznad A_f temperature, tj. u području gdje je austenitna faza stabilna.

Mehaničkim ispitivanjem na stalnoj temperaturi iznad A_f dobiva se dijagram *naprezanje – deformacija* koji prikazuje makroskopsko ponašanje pseudoelastičnosti kod slitina s prisjetljivošću oblika.



Slika 7. Dijagram naprežanje – deformacija slitine s prisjetljivošću oblika (a) i shematski prikaz pseudoelastičnosti (b); 1 i 3 prikazuju početni oblik slitine, a 2 prikazuje oblik slitine nakon deformacije¹⁰.

Tijekom mehaničkog ispitivanja u uzorku se javlja elastična deformacija dok se ne dostigne kritična vrijednost do točke A. Tada se odvija martenzitna transformacija (austenit \rightarrow martenzit), tj. povećava se udio martenzita te se transformacija završava u točki B. U točki B mikrostruktura se u potpunosti sastoji od martenzita induciranog naprežanjem. Tijekom procesa rasterećenja, legura se elastično oporavlja ($B \rightarrow C$). Od točke $C \rightarrow D$ mikrostruktura legure transformira se iz martenzita u austenit. Kada je proces ispitivanja gotov, slitina nema zaostalog istežanja.

1.3.3. Efekt prisjetljivosti oblika

Efekt prisjetljivosti oblika može biti jednosmjerni i dvosmjerni efekt (pseudoplastičnost). Termin *efekt prisjetljivosti oblika* u početku je upotrebljavan za pojavu oporavka oblika koji je primijećen kod nekih legura. U svim materijalima s prisjetljivosti oblika trenutni oblik dobiva se određenim postupkom, tj. toplinskom ili termomehaničkom obradom (tzv. “trening” ili programiranje slitine). Najpoznatija metoda programiranja je deformiranje na povišenim temperaturama, iznad temperature A_f , zatim hlađenje na sobnu temperaturu, pri čemu je slitina stalno podvrgnuta naprežanju.⁴

1.3.3.1. Jednosmjerni efekt

Kada se legura podvrgne mehaničkom opterećenju, naprezanje dostiže kritičnu vrijednost, nakon čega započinje transformacija samoprilagođavajućeg martenzita u deformacijski induciranom martenzitu dok se opterećenje primjenjuje. Prestankom opterećenja, legura zadržava određeni istegnuti oblik koji se može oporaviti zagrijavanjem legure pri čemu se inducira povratna fazna transformacija. Ovaj efekt naziva se jednosmjernim efektom prisjetljivosti oblika.⁷

1.3.3.2. Dvosmjerni efekt

Kod jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika legura “zapamti” samo oblik austenitne faze. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika omogućuje da legura mijenja svoj oblik tijekom toplinskih ciklusa (zagrijavanja i hlađenja), između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika. Unutarnje elastično naprezanje pokretačka je sila niskotemperaturnog oblika. Kako bi legura mogla “zapamtiti” oba oblika, leguru je potrebno “naučiti” željenom obliku, tj. potrebno je izvršiti “treening” legure.⁴ Mogu se primijeniti različite metode programiranja, npr. induciranje nehomogene plastične deformacije na martenzitnu ili austenitnu fazu; starenje pod stalnim opterećenjem u austenitnoj fazi kako bi se stabilizirala početna faza, ili u martenzitnoj fazi kako bi se kreirala precipitatna faza; termomehanički bilo superelastičnim ili termalnim ciklusima. Glavni rezultat programiranja legure je razvoj dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika pri kojem je promjena oblika prisutna tijekom hlađenja i tijekom zagrijavanja. Legura ima dva stabilna oblika: visokotemperaturni oblik u austenitu i niskotemperaturni oblik u martenzitu. Pritom se prijelaz iz visokotemperaturnog oblika u niskotemperaturni oblik postiže bez primjene opterećenja.¹⁰

1.3.4. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika kao relativno novi funkcionalni materijali imaju široku mogućnost primjene. Zbog njihovih iznimnih svojstava pronalaze primjenu u mnogim industrijskim područjima.¹⁴

Legure SMA su u osnovi funkcionalni materijali, tj. važnije je što čine nego zašto čine.

Funkcije SMA legura podijeljene su u pet kategorija¹⁵:

Slobodno oporavljanje

Jedina funkcija elementa pamćenja je da se vrati u prvobitan oblik, čineći minimalan rad u toku zagrijavanja. Ova funkcija iskorištena je pri dizajniranju filtera za ugruške.

Prisilno oporavljanje

Element pamćenja se sprječava da se vrati u prvobitan oblik čime se stvara napon od 800 MPa.

Prisilna pobuda

Kretanje elementa pamćenja se koristi protiv neke sile te se na taj način ostvaruje rad do 5 Jg^{-1} . U nekim aplikacijama element pamćenja se dizajnira tako da proizvede silu u značajnom području kretanja, često s mnogo ciklusa. Primjer takve aplikacije su električni povezivački sustavi.

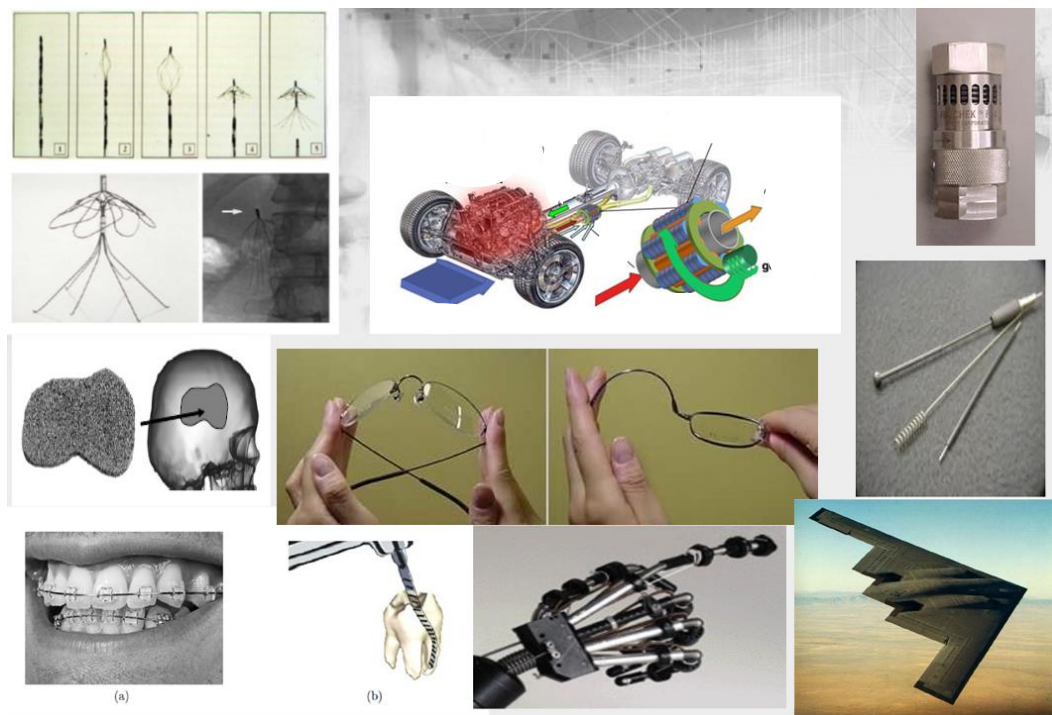
Djelomično oporavljanje

Moguće je samo koristiti djelomično oporavljanje za precizno pozicioniranje mehanizma korištenjem određenog dijela oporavljanja jer se transformacija odvija u širokom temperaturnom području. Primjerice ventil kontrolira brzinu toka fluida pažljivim zagrijavanjem SMA komponente taman toliko da zatvori ventil kod postignute količine.

Superelastičnost ili pseudoelastičnost

Ova funkcija je po svojoj prirodi izotermalna i obuhvaća akumulaciju potencijalne energije i sl. Najpoznatiji primjer ove funkcije su visokofleksibilni okviri za naočale, koji mogu apsorbirati veliku količinu deformacije bez oštećenja. Drugo veliko polje primjene je biomedicina gdje je ovo svojstvo ugrađeno u žice-vodiče za katetere, žice za zubne korekcije, ortodontske implantate i sl.

Na slici 8 prikazana je široka primjena legura s prisjetljivosti oblika.



Slika 8. *Primjeri primjene legura s prisjetljivosti oblika.*

1.3.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra karakterizira visokotemperaturno stabilna β -faza, s povišenim temperaturama martenzitne fazne transformacije (ponajprije temperature početka nastanka martenzita, M_s) iznad 100 °C. Temperatura M_s ima tendenciju porasta s porastom sadržaja aluminija. Dodatak male količine srebra leguri Cu-Al povećava tvrdoću i poboljšava otpornost na napetosnu koroziju. Malim dodatkom berilija u leguru CuAl blizu eutektoidnog sastava dolazi do stabilizacije β -faze i snižavanja M_s , dok se sama priroda martenzitne transformacije ne mijenja. Legure s dodatkom berilija korisne su za primjenu u seizmički otpornim konstrukcijama zbog sposobnosti razvijanja velikog nelinearnog oporavka istezanja pri mehaničkom opterećenju i rasterećenju što je povezano s nastankom naprezanjem induciranog martenzita.¹⁴ Komerrijalno dostupne slitine s prisjetljivošću oblika na bazi bakra su CuZnAl i CuAlNi slitine te njihove četvero-komponentne inačice.¹⁰ U tablici 1. dat je usporedni prikaz osobina legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra.

Tablica 1. Osobine legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra.

Fizikalna svojstva	CuZnAl	CuAlNi
temperatura taljenja ($^{\circ}\text{C}$)	950-1020	1000-1050
gustoća (g cm^{-3})	7,64	7,12
električni otpor ($\mu\Omega \text{ cm}^{-1}$)	8,5-9,7	11-13
toplinska vodljivost ($\text{W m}^{-1}\text{C}^{-1}$)	120	30-43
toplinski kapacitet ($\text{J kg}^{-1}\text{C}^{-1}$)	400	373-574
Mehanička svojstva		
E, [GPa] β – faze/martenzita	72/70	85/80
Re [MPa] β – faze / martenzita	350/80	400/130
Rm [MPa]	600	500-800
Osobine prisjetljivosti oblika		
temperatura transformacije ($^{\circ}\text{C}$)	< 120	< 200
elastična deformacija (%)	4	4
histereza ($\Delta^{\circ}\text{C}$)	15-25	15-20

1.3.5.1. Legure CuAlMn

Žarenjem na 600°C CuAlMn bazne legure potrebno je 30 minuta da se dobije mikrostruktura ($\alpha+\beta$) koja olakšava nastajanje povoljne teksture tijekom daljnjeg hladnog valjanja. Dodavanjem Ni, temperatura potrebna za žarenje povećava se do 800°C . Ovaj je tretman potrebno napraviti prije postupka gašenja koji je obično od 920 do 930°C u hladnoj vodi. Promjene u morfologiji martenzita za CuAlMn leguru tijekom termičkog cikliranja pokazuje da je stanje martenzita prekinuto. Promjene mogu biti uzrokovane manjkavostima kao što su dislokacije koje se proizvode termičkim ciklusom i utječe na nukleaciju i rast martenzita. Izvješća sugeriraju smanjenje sadržaja martenzita kod uzoraka koji se podvrgavaju tretmanu starenja visokom temperaturom. Dodavanje Zr u CuAlMn legure ne ometa martenzitsku formaciju, već smanjuje veličinu zrna.¹⁶

1.4. Korozija

Korozija je nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala djelovanjem fizikalnih, kemijskih i bioloških agenasa.² Intenzivnost i druge karakteristike korozije ovise o čimbenicima koji su određeni materijalom koji korodira (unutarnji čimbenici korozije) i njegovom okolinom (vanjski čimbenici korozije). Kako je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više podjela i to prema:

- izgledu korozijskog napada,
- mehanizmu djelovanja,
- korozivnim sredinama.

Prema mehanizmu djelovanja procesi korozije mogu se podijeliti na *kemijske* i *elektrokemijske*.

1.4.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija je proces reakcije atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline pri čemu izravno nastaju korozijski produkti. Kemijska korozija se može odvijati u neelektrolitima i suhim plinovima. Vrući plinovi i organske tekućine su najvažniji mediji koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala. Uvjet nastanka kemijske korozije u plinovima je suhoća plinova, prije svega njihova visoka temperatura koja ne dopušta nastanak vode ni vodene otopine na metalu, bilo kondenzacijom ili adsorpcijom, jer bi u protivnom došlo do odvijanja elektrokemijske korozije.

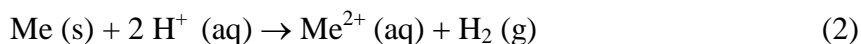
Drugi oblik kemijske korozije nastaje u tekućim neelektrolitima kao što su organske tekućine i otopine raznih tvari u njima (npr. razaranje metala u nafti pod utjecajem S ili njegovih spojeva). Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju, ali samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije.¹⁰ Jedan od primjera ove vrste korozije je oksidacija metala s kisikom:



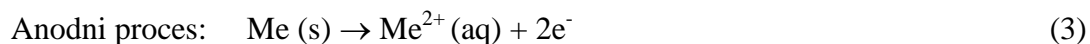
1.4.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je pojava kod koje atomi metala izlazeći iz kristalne rešetke gube elektrone, pri čemu primarno nastaju slobodni ioni koji tek sekundarnim procesima daju produkte korozije. Ova vrsta korozije odvija se prema zakonima elektrokemijske kinetike u otopinama elektrolita kao što su voda, vodene otopine kiselina, lužina i soli. Elektrokemijska korozija odvija se putem najmanje jedne anodne i jedne katodne reakcije. Jedan od načina pojave elektrokemijske korozije je stvaranje mikroelemenata na tehničkim metalima koji nisu potpuno čisti pa time ni elektrokemijski homogeni. Razlika potencijala može nastati kao posljedica: neravnomjernih vanjskih i unutarnjih naprezanja i deformacije, kristalografske nehomogenosti površine metala, neravnomjerno nanesenih filmova i prevlaka na metalnoj površini, elektrolita neujednačenog sastava, koncentracije, brzine protjecanja i temperature, neravnomjerne pristupačnosti kisika otopljenog u elektrolitu i dr.¹⁰

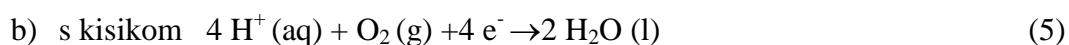
Elektrokemijska korozija je redukcijsko-oksidacijski proces između metala i okoline. Primjer otapanja metala u kiselini prikazan je sljedećom reakcijom:



Parcijalne elektrokemijske reakcije mogu se prikazati kao:



Katodni proces:



1.4.3. Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala

Budući da brzina korozije ovisi o karakteristikama okoliša, najznačajniji utjecaj imaju pH vrijednost, prisutnost kisika, prisutnost aniona koji sudjeluju u primarnim i sekundarnim reakcijama, temperatura, kretanje medija i dr. Pri utjecaju pH medija H^+ ioni izravno sudjeluju u elektrodnoj reakciji kao katodni depolarizatori ili neizravno sudjelovanjem u sekundarnim reakcijama pri čemu dolazi do promjena svojstva okoliša

ili zaštitnih slojeva na metalu. Ioni OH^- najčešće sudjeluju u sekundarnim reakcijama, pri čemu mogu nastati produkti koji prekrivaju površinu metala i smanjuju korozijski proces. Prisutnost otopljenih mineralnih soli dovodi do povećanja električne vodljivosti vode i na taj način olakšavaju protok korozijske struje.¹ Promjena temperature, ovisno o obilježju korozijskog sustava, utječe na korozijski proces na različite načine. Porast temperature dovodi do povećanja brzine pojedinih korozijskih procesa. Međutim, ako je prevladavajuća katodna reakcija redukcija kisika i to u otvorenom sustavu, porastom temperature se smanjuje topljivost kisika, što izaziva smanjenje brzine korozije. Kod zatvorenog sustava, korozija se intenzivira porastom temperature jer u elektrolitu ostaje otopljen kisik.¹⁷

1.4.4. Korozija bakra i njegovih legura

U neoksidirajućim kiselinama bakar je korozijski otporan. Ovu tvrdnju potkrepljuju njegovi standardni potencijali:

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,337 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^+) = +0,520 \text{ V}$$

prema kojima bakar ne korodira uz razvijanje vodika. Međutim, to ne vrijedi i za oksidirajući medij. U oksidirajućem mediju bakar se ne pasivira što za posljedicu ima stvaranje kompleksa ili otapanje bakra.

Otapanje bakra u prisutnosti kiselina općenito se prikazuje parcijalnim reakcijama:¹⁸



U elektrolitima osnovni produkt korozije bakra je Cu^{2+} , dok Cu^+ nastaje samo ako nastaju stabilni kompleksi. Čisti bakar se rijetko koristi kao konstrukcijski materijal pogotovo ako se izlaže utjecaju kloridnog medija. Stoga se u navedenom mediju umjesto bakra upotrebljavaju otpornije legure bakra.³ Kloridni ioni imaju izuzetno velik utjecaj na koroziju bakra. Na površini bakra stvaraju su zaštitni filmovi koji se sastoje uglavnom od produkata korozije. Pretpostavka je da je bakrov klorid glavni korozijski

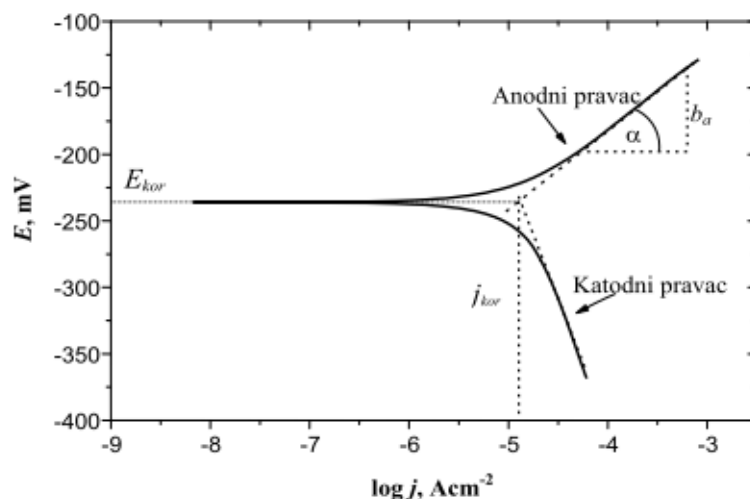
produkt koji nastaje u neutralnim otopinama klorida. Također pretpostavljeno je da bakrov klorid daljnjim reakcijama prelazi u bakrov oksid te da on s vremenom, u kontaktu s morskom vodom, oksidira u bakrov hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), atakamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) ili malahit ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$).¹⁸ Daljnja istraživanja su utvrdila da je CuCl^{2-} dominantan kloridni kompleks bakra u morskoj vodi i elektrolitima čija je koncentracija klorida do $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$.¹⁸

1.4.5. Određivanje brzine korozije DC – tehnikama

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama, upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja. Cilj mjerenja je snimiti polarizacijsku krivulju i odrediti korozijske parametre. Na osnovi dobivenih anodnih i katodnih krivulja polarizacije, dobije se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.²

1.4.5.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

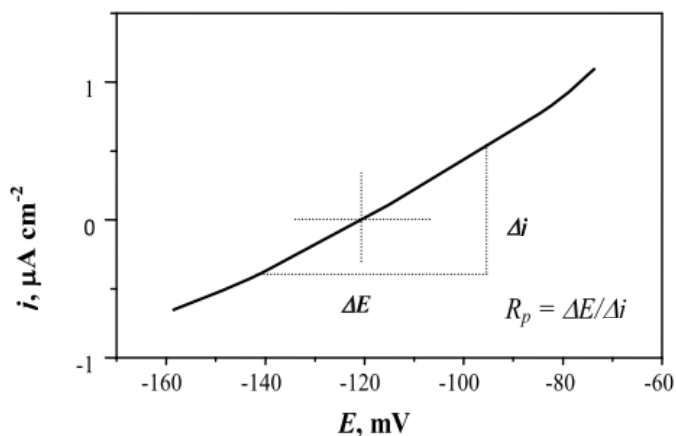
Tafelova metoda je zapravo grafička metoda određivanja korozijskih parametara. Princip je takav da se rezultati dobiveni katodnom i anodnom polarizacijom u širokom području potencijala oko korozijskog potencijala prikažu u polulogaritamskom obliku gdje je na osi x logaritam gustoće struje, a na y osi potencijal. Linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca ekstrapoliraju se te se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti korozijskog potencijala, E_{kor} , i gustoće korozijske struje, i_{kor} , a iz tangensa kuta koji svaki od pravaca zatvara s apscisom, nagibi katodnog i anodnog pravca koji se koriste u proračunu. Slika 9 prikazuje određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.



Slika 9. Princip Tafelove ekstrapolacije.

1.4.5.2. Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja – potencijal u neposrednoj blizini korozivnog potencijala (± 20 mV prema E_{kor}). Prema F. Mansfeldu,¹⁹ odnos struje i potencijala u tom području je linearan (linearna polarizacija). Vrijednost polarizacijskog otpora, R_p , određuje se iz nagiba pravca (slika 10):



Slika 10. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu¹⁹.

Princip određivanja polarizacijskog otpora je vrlo jednostavan. Snimi se polarizacijska krivulja te se u blizini korozivnog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, izračuna nagib pravca koji predstavlja polarizacijski otpor.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema radne elektrode

Vertikalnim kontinuiranim lijevanjem dobivena je šipka CuAlMn legure promjera 8 mm, sastava 82,3 % Cu, 8,3 % Al and 9,4 % Mn. Rezanjem šipke dobiveni su valjkasti uzorci koji su korišteni za izradu elektroda. Uzorak CuAlMn legure u obliku valjka lemljenjem je spojen s izoliranom bakrenom žicom kako bi se osigurao dobar električni kontakt, a zatim je sa svih strana izoliran polirepar zaštitnom masom. Neizolirana baza valjka površine 0,5 cm² je služila kao radna površina i bila u kontaktu s elektrolitom.

Prije svakog mjerenja provedena je mehanička obrada površine radne elektrode brušenjem s brusnim papirima različite finoće: 400, 600, 800, 1000 i 1200. Nakon brušenja, elektroda je polirana s pastom za poliranje veličine čestica 0,5 μm, odmašćena ultrazvučno u etanolu, intenzivno isprana destiliranom i redestiliranom vodom i uronjena u otopinu elektrolita.

2.2. Priprema otopina

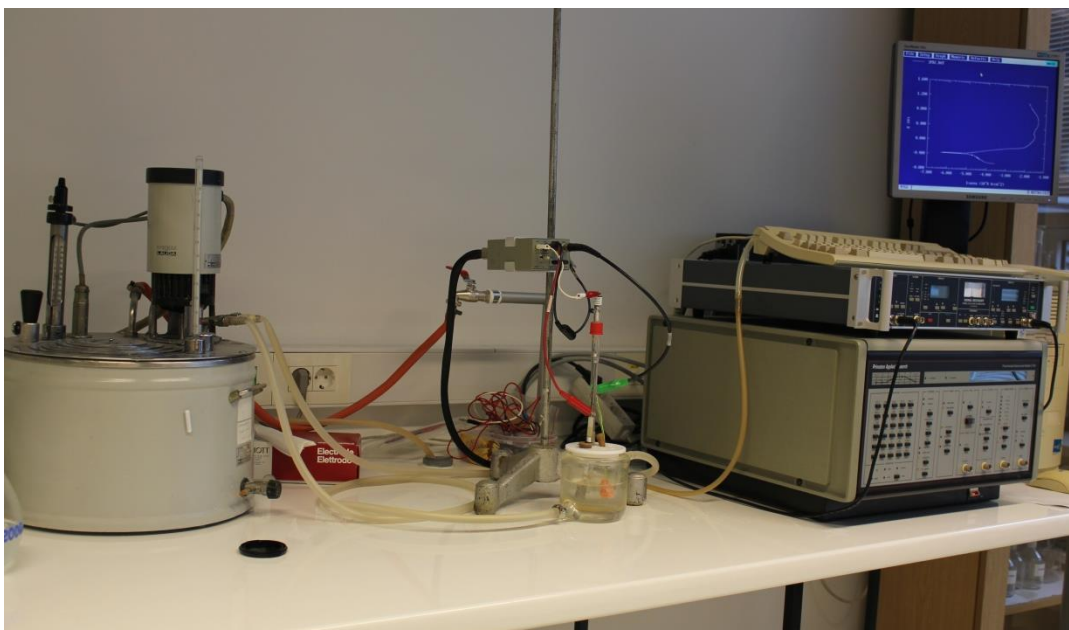
Ispitivanja su provedena u 0,1 %, 0,5 % i 0,9 % NaCl otopini pH = 7,4. Otopina je pripremljena otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi. Nakon otapanja, pH otopine podešen je na vrijednost od 7,4 dodavanjem male količine otopina HCl i NaOH.

Prije svakog mjerenja otopina je deaerirana 20 minuta propuhivanjem s argonom.

2.3. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu provedena su na aparaturi prikazanoj na slici 11, a koja se sastojala od sljedećih komponenti:

- staklenog elektrokemijskog reaktora opremljenog referentnom zasićenom kalomel elektrodom (ZKE) i Pt-protuelektrodom,
- potenciostata/galvanostata PAR 273A Princeton Applied Research,
- računala i
- termostatske kupelji.



Slika 11. *Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja.*

Stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stijenki, omogućavao je povezivanje s termostatom i održavanje temperature elektrolita na 37 °C. Protuelektroda je bila izrađena od platinskog lima dok je kao referentna elektroda korištena zasićena kalomel elektroda, koja je bila smještena u Luggin kapilaru preko koje je bila u kontaktu s radnom elektrodom.

2.4. Metode mjerenja

Za određivanje korozijskog ponašanja CuAlMn legure u NaCl otopinama različitih koncentracija, korištene su sljedeće metode:

- praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenskom periodu od 60 minuta,
- metoda linearne polarizacije,
- potenciodinamička polarizacijska metoda.

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure praćena je u vremenskom periodu od 60 minuta pri čemu su potencijali elektrode bilježeni svakih 30 sekundi.

Odmah nakon praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga, pristupilo se određivanju polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije u području potencijala od

± 15 mV oko potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}). Brzina promjene potencijala iznosila je $0,2 \text{ mV s}^{-1}$.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provedena su u području potencijala od -250 mV prema E_{OC} do 1100 mV, nakon mjerenja metodom linearne polarizacije, s brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1} .

Nakon provedenih elektrokemijskih mjerenja, elektroda je isprana u deioniziranoj vodi u ultrazvučnoj kupelji, osušena, a zatim je stanje površine elektrode vizualno analizirano pomoću optičkog mikroskopa (metalografski mikroskop, A 13.0908-A) i digitalnog fotoaparata (Canon EOS 550 d), uz pomoć kojeg je promatrana površina zapisana u digitalnom obliku (slika 12).

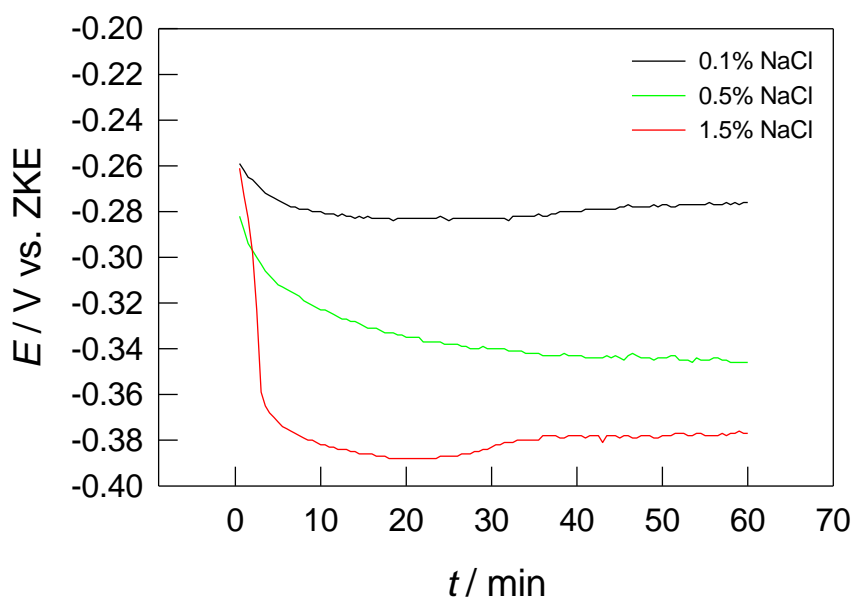


Slika 12. *Optički mikroskop.*

3. REZULTATI

3.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga

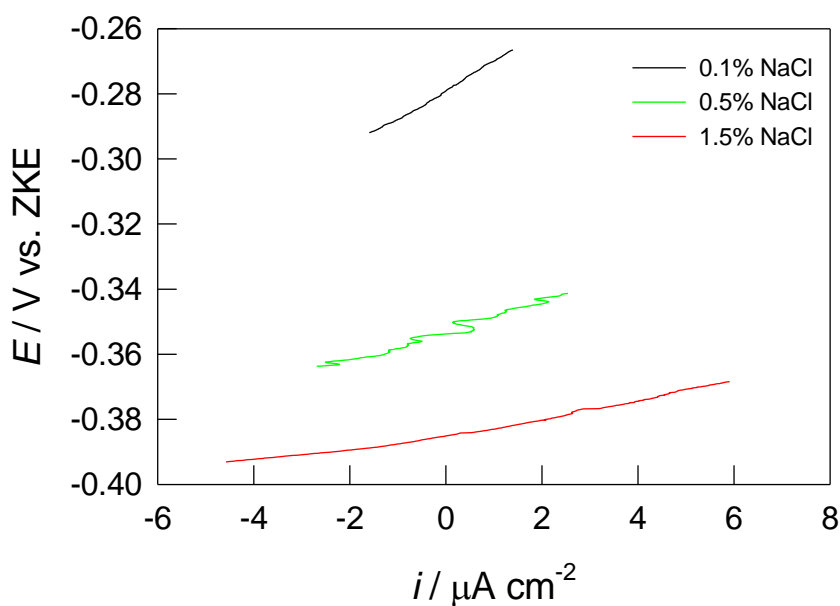
Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0,1 %, 0,5 %, i 1,5 % NaCl otopini, pH= 7,4, T= 37 °C prikazana je na slici 13. Ispitivanja su provedena snimanjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.



Slika 13. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,1 % (-), 0,5 % (-), 1,5 % (-) NaCl otopini

3.1.1. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije

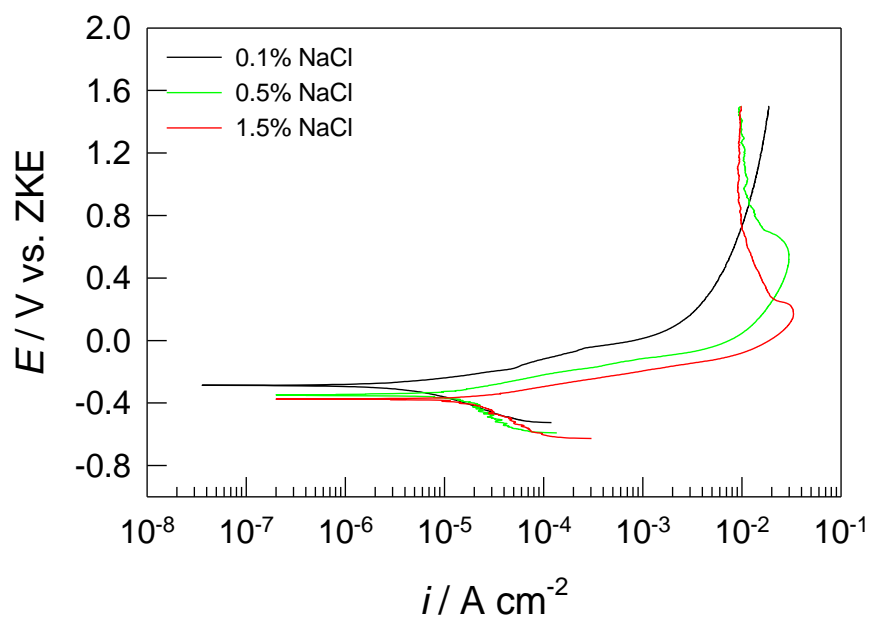
Na slici 14 prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0,1 %, 0,5 %, i 1,5 % NaCl otopini pri $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Iz linearnih dijelova krivulja, u području oko korozijskog potencijala, određene su vrijednosti polarizacijskog otpora R_p .



Slika 14. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u otopinama NaCl različite koncentracije, pri $\text{pH} = 7,4$ i $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1.2. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

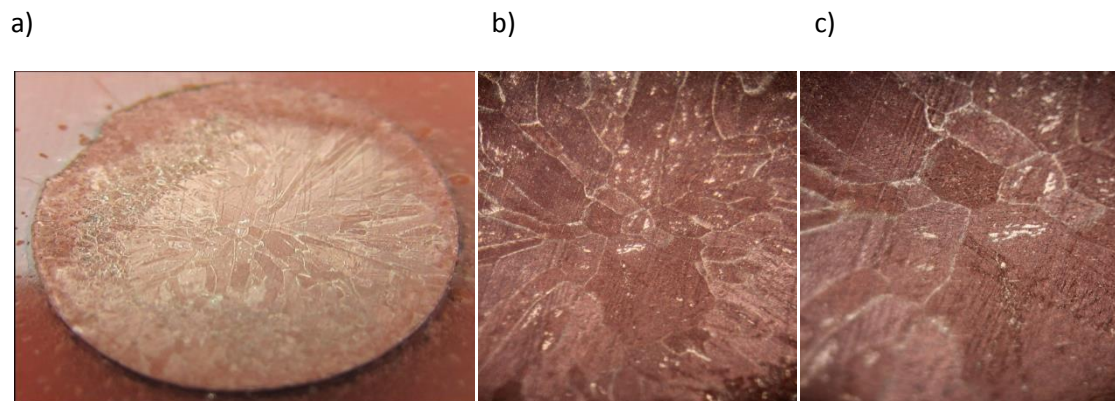
Na slici 15 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,1 %, 0,5 %, i 1,5 % NaCl otopini pri pH= 7,4, T = 37 °C.



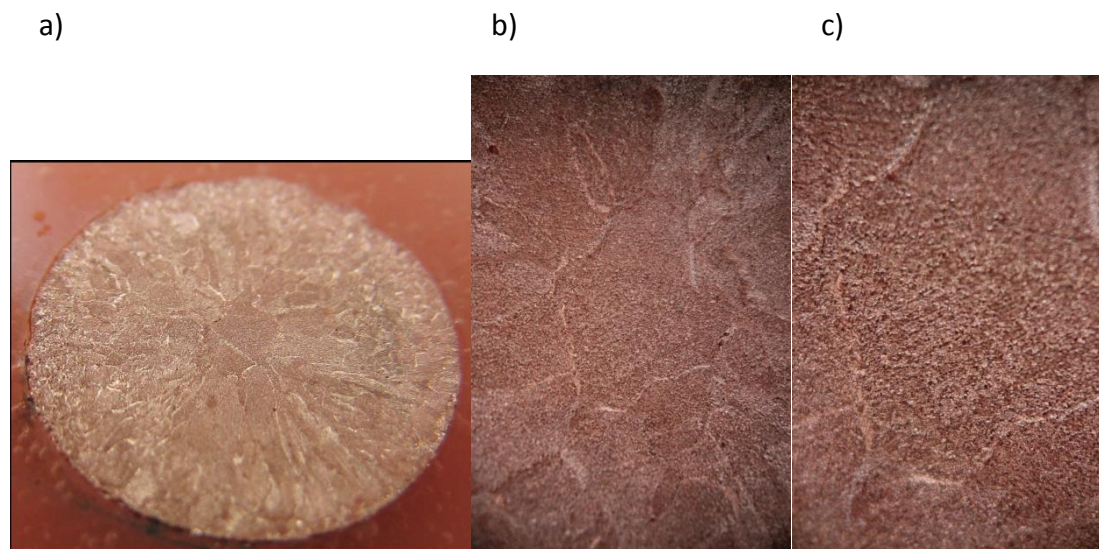
Slika 15. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u otopinama NaCl različite koncentracije, pri pH = 7,4 i T = 37 °C.

3.1.3. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površina CuAlMn elektrode vizualno je analizirana pomoću optičkog mikroskopa kako bi se utvrdilo stanje površine. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 16-18.



Slika 16. Snimke površine CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,1 % NaCl otopini, $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,4$ a) makro snimak, b) uz povećanje od 50 puta, c) uz povećanje 100 puta.

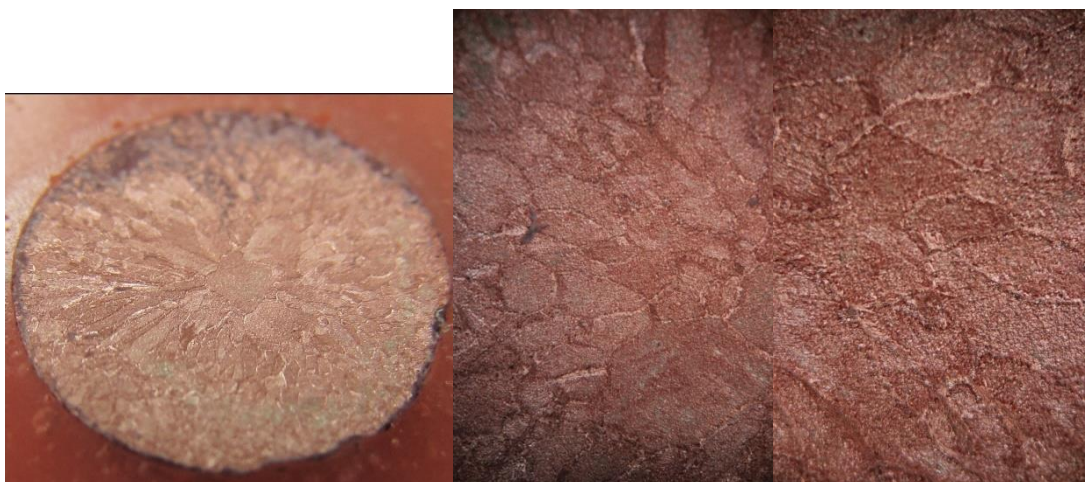


Slika 17. Snimke površine CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,5 % NaCl otopini, $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,4$ a) makro snimak, b) uz povećanje od 50 puta, c) uz povećanje 100 puta.

a)

b)

c)



Slika 18. Snimke površine CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 1,5 % NaCl otopini, $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,4$ a) makro snimak, b) uz povećanje od 50 puta, c) uz povećanje 100 puta.

4. RASPRAVA

Legure CuAlNi pronalaze sve veću primjenu u različitim sferama ljudske djelatnosti i smatraju se važnim funkcionalnim materijalom za izradu aktuatora, senzora i konektora za mikroelektroničke čipove.^{14,16} Međutim, zbog teže obradivosti i sklonosti krhkom lomu na granici zrna njihova praktična primjena je ograničena.^{4,20,21} Zbog toga se nastoje razviti nove legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra kod kojih bi ovaj problem bio manje izražen. Novija istraživanja su pokazala da legure CuAlMn imaju visoku duktilnost, uslijed čega se može postići veći efekt pseudoelastičnosti u odnosu na CuAlNi leguru.^{22,23} Zbog toga se provede intenzivna ispitivanja strukture i svojstava CuAlMn legure koja pronalazi i sve veću primjenu u praksi.²²⁻²⁵ Zbog svoje raznolike primjene, ovi materijali bivaju izloženi različitim korozijskim sredinama, što može ugroziti njihov mehanički integritet. Kloridni ioni predstavljaju jedan od najčešćih i najopasnijih korozijskih agensa pa su u ovom radu provedena ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlMn u lijevanom stanju u 0,1 %, 0,5 % i 1,5 % NaCl otopini pri $T = 37^{\circ}\text{C}$ i pH otopine 7,4. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama: mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga te metodama linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon potenciodinamičke polarizacije korodirane površine uzoraka pregledane su optičkim mikroskopom uz različita povećanja. Na slici 13 su prikazani rezultati mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u 0,1 %, 0,5 % i 1,5 % NaCl otopini u vremenskom periodu od 60 minuta pri čemu su vrijednosti potencijala snimane svakih 30 sekundi. Iz dijagrama je vidljiv značajan utjecaj koncentracije kloridnih iona na vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga. Najmanje promjene vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga zabilježene su za CuAlMn leguru u 0,1 % NaCl otopini. S povećanjem koncentracije klorida u otopini dolazi do negativiranja potencijala E_{OC} tako da je E_{OC} za CuAlMn leguru u 1,5 % otopini NaCl negativniji za oko 100mV u odnosu na vrijednost E_{OC} za CuAlMn leguru u 0,1 % NaCl otopini (tablica 2).

Tablica 2. Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u NaCl otopini različite koncentracije.

vrijeme / min	0	10	20	30	40	50	60
NaCl otopina/konc	E_{oc} / V						
0,1 %	-0,259	-0,280	-0,283	-0,283	-0,280	-0,277	-0,276
0,5 %	-0,282	-0,313	-0,335	-0,343	-0,343	-0,344	-0,346
1,5 %	-0,261	-0,382	-0,388	-0,383	-0,378	-0,378	-0,377

Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga u trajanju od 60 minuta na elektrodi je izvršeno mjerenje metodom linearne polarizacije u uskom području potencijala, kako bi se odredila vrijednost polarizacijskog otpora, a rezultati ispitivanja prikazani su na slici 14 i tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti polarizacijskog otpora određene mjerenjem metodom linearne polarizacije.

NaCl otopina/konc.	R_p $k\Omega\ cm^{-2}$
0,1 %	8,975
0,5 %	4,548
1,5 %	2,469

Kao što se može vidjeti iz slike 14, s povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi i do smanjenja nagiba linearnih dijelova krivulja, tj. do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora što je vidljivo iz tablice 3.

Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja izvedena su u širokom području potencijala od -250 mV prema potencijalu otvorenog strujnog kruga pa do 1,5 V. Usporedni prikaz polarizacijskih krivulja za CuAlMn leguru u NaCl otopinama različitih koncentracija prikazan je na slici 15. Katodni dijelovi polarizacijske krivulje opisuju reakciju razvijanja vodika jer je otopina deaerirana intenzivnim propuhivanjem argonom 20 minuta prije uranjanja elektrode u elektrolit, kao i polaganim propuhivanjem za vrijeme ispitivanja. Vidljiv je negativan utjecaj povišenja koncentracije kloridnih iona koji se očituje s povećanjem vrijednosti anodnih gustoća struje kao i s negativiranjem korozijskog potencijala. Također se može primijetiti da se anodna grana za CuAlMn leguru u 0,1 % NaCl otopini razlikuje od anodnih grana polarizacijskih krivulja dobivenih ispitivanjem u 0,5 % i 1,5 % NaCl otopini.

Anodne grane polarizacijskih krivulja CuAlMn legure kod ispitivanja u 0,5 %, i 1,5 % NaCl otopini mogu se načelno podijeliti u dva područja: linearno Tafelovo područje i pseudopasivno područje u kojem dolazi do smanjenja vrijednosti anodne gustoće struje.

Slično anodno ponašanje zabilježeno je u potenciodinamičkim ispitivanjima čistog bakra i pojedinih bakrenih legura u NaCl otopinama s time što nakon pseudopasivnog područja slijedi ponovni porast vrijednosti anodne gustoće struje.^{10,26-30} Ponovni rast anodne struje nakon pseudopasivnog područja se kod CuAlNi legure događa pri potencijalima većim od 0,8 V kod ispitivanja u 0,5 % NaCl otopini odnosno iznad 0,5 V kod ispitivanja u 1,5 % NaCl otopini¹⁰, dok je za CuAlMn leguru pseudopasivno područje znatno šire i do potencijala 1,5 V nije zamijećeno područje ponovnog porasta anodne gustoće struje. Ova pojava ukazuje da na površini, uz bakrove okside i aluminijske oksid/hidroksid spojeve, najvjerojatnije nastaje i manganov oksid koji utječe na povećanje širine pseudopasivnog područja. Kod ispitivanja u NaCl otopini najniže koncentracije pseudopasivno područje nije zamijećeno već dolazi do kontinuiranog rasta anodne gustoće struje. Jedan od razloga ovakvom ponašanju leži u činjenici da su anodne gustoće struje kod mjerenja u 0,1 % NaCl otopini znatno manje u odnosu na mjerenja u 0,5 % i 1,5 % otopini. Drugi razlog je vezan uz spoznaju da kod ispitivanja u većim koncentracijama klorida dolazi do nastajanja teško topljivih spojeva na površini legure, koji dovode do usporavanja korozijskog procesa pa se anodna struja smanjuje što se na dijagramu očituje kao pseudopasivno područje.

Iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja određene su vrijednosti korozijskih parametara koje su prikazane u tablici 4.

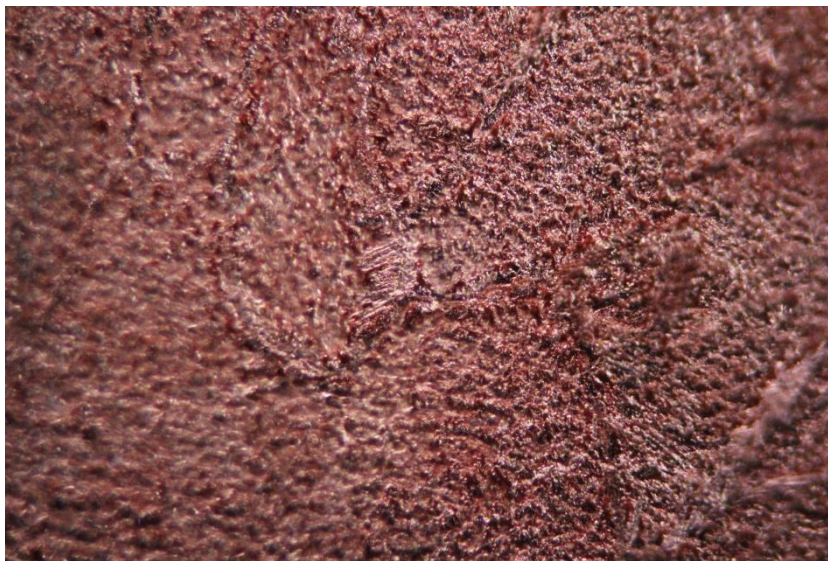
Tablica 4. Korozijski parametri za CuAlMn leguru određeni iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja.

% NaCl	$\beta_k / Vdek^{-1}$	$\beta_d / Vdek^{-1}$	$i_{kor} / \mu Acm^{-2}$	E_{kor} / V
0,1	-0,217	0,133	5,02	-0,294
0,5	-0,312	0,121	11,06	-0,346
0,9	-0,297	0,100	15,6	-0,374

Iz tablice je vidljiv začajan porast gustoće korozijske struje uz istovremeno negativiranje korozijskog potencijala s porastom koncentracije kloridnih iona, što ukazuje na intenzivniju koroziju CuAlMn legure.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja stanje korodiranih površina CuAlMn elektroda koje su bile izložene 0,1, 0,5 i 1,5 % NaCl otopini utvrđeno je pomoću optičkog mikroskopa uz povećanje 50 i 100 puta, što je prikazano na slikama 16-18. Na slikama su jasno vidljive granice zrna martenzitne strukture. Oštećenja na površini u vidu hrapavosti površine ukazuju na odvijanje opće korozije na površini CuAlMn legure što se može dobro vidjeti na slici 19 na kojoj je prikazano stanje

površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u 0,5 % NaCl otopini pri povećanju od 200 puta.



Slika 19. *Snimke površine CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,5 % NaCl otopini, $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,4$, uz povećanje 200 puta.*

Povećanjem koncentracije kloridnih iona, opća korozija postaje intenzivnija.

Zanimljivo je istaknuti da na površini CuAlMn legure nije zamoćena pojava jamićaste korozije na elektrodama, nakon potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja, čak ni kod najveće koncentracije kloridnih iona, za razliku od ispitivanja s CuAlNi elektrodom kod koje je došlo do pojave jamićaste korozije kod ispitivanja u 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopinama. Ovo zapaćanje ukazuje da zamjena legirnog elementa Ni s Mn dovodi do znaćajno veće otpornosti legure na jamićastu koroziju.³⁰

5. ZAKLJUČCI

- Povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru.
- Vrijednosti polarizacijskog otpora opadaju s povećanjem koncentracije kloridnih iona što ukazuje na slabiju korozijsku otpornost legure.
- Vrijednosti gustoća korozijskih struja rastu, a vrijednosti korozijskih potencijala se negativiraju povećanjem koncentracije kloridnih iona što ukazuje na intenzivniju koroziju CuAlMn legure.
- Snimke površine elektroda nakon polarizacijskih ispitivanja su pokazale da dolazi do opće korozije legure dok jamice nisu zamijećene na površini CuAlMn legure ni pri ispitivanjima u 1,5 % NaCl otopini.

6. LITERATURA

1. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
2. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2007.
3. *D. Čudina*, Utjecaj koncentracije kloridnih iona na koroziju CuAlNi legure, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, rujan 2016.
4. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio) najznačajnija svojstva, Kem. Ind. **63** (2014) 323-330.
5. URL: <http://chemnetschool.blogspot.hr/2014/11/gvoze-bakar-i-aluminijum.html> (20.05.2017.)
6. *M. Šoš*e, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, listopad 2014.
7. *K. Dorbić*, Utjecaj pH otopine natrijeva klorida na korozijsko ponašanje CuAlNi legure, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, listopad 2016.
8. *T. Filetin*, Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2000.
9. *A. V. Srinivasan, M. D. McFarland*, Smart structures – analysis and design, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001. p. 26–69.
10. *I. Ivanić*, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Metalurški fakultet, Sisak 2017.
11. *S. M. Al-Qawabah*, Effect of Direct Extrusion on the Microstructure, Microhardness, Surface Roughness and Mechanical Characteristics of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy, SMA, JJMIE **6** (2012) p. 175-181.
12. *K. Otsuka, C. M. Wayman*, Shape Memory Materials, University of Cambridge, Cambridge, (1998), p. 21-24.
13. *D. E. Hodgson, M. H. Wu, R. J. Bierman*, Shape Memory Alloys, ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, ASM Handbook Committee, p. 897-902.
14. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (2. dio): podjela, proizvodnja i primjena, Kem. Ind. **63** (2014) p. 331-334.
15. *D. Čubela*, Legure koje pamte svoj oblik, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica (2002), p. 83-92.
16. *R. Dasgupta*, A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, J. Mater. Res. **29** (16) (2014) p. 1681-1697.

17. *S. Martinez, I. Štern*, Korozija i zaštita – eksperimentalne metode, Hinus, Zagreb, 1999.
18. *G. Bianchi, G. Fiori, P. Longhi, F. Mazza*, Corrosion of Copper Alloys in Flowing Sea Water: Mechanism, and Possibility of Cathodic Protection of Condenser Tubes in Power Stations, *Corrosion* **34** (1978) p. 396-406.
19. *F. Mansfeld*, Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements, *Corrosion* **29** (1973) p. 397-402.
20. *G. Lojen, I. Anžel, A. Kneissl, A. Križman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak*, Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy tibbons, *Journal of materials processing technology, J. Mater. Process. Technol.* **162-163** (2005) p. 220-229.
21. *S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad*, Microstructure and corrosion behavior of Cu-Al-Ni shape memory alloys with Ag nanoparticles, *Materials and Corrosion, Mater. Corros.* **66** (6) (2015) p. 527-534.
22. *U. S. Malik, V. Sampath*, Effect on alloying on microstructure and shape memory characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloy, *Materials Science and Engineering A, Mater. Sci. Eng. A* **481-482** (2008) p. 680-683.
23. *P. Kumar, A. K. Jain, S. Hussain, A. Pandey, R. Dasgupta*, Changes in the properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy due to quaternary addition of different elements, *Revista Materia* **20** (1) (2015) p. 284-292.
24. *Furukawa Techno Material, Research & Development Department*, *Furukawa Review* **41** (2012) p. 23-24.
25. *A. O. Moghaddam, M. Ketabchi, R. Bahrami*, Kinetic grain growth, shape memory and corrosion behavior of two Cu-based shape memory alloys after thermomechanical treatment, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **23** (2013) p. 2896-2904.
26. *A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud*, Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5 M NaCl, *Electrochim. Acta* **40** (1995) p. 2657-2668.
27. *G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh*, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corros. Sci.* **46** (2004) p. 109-135.
28. *A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, D. Tromans*, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, *Mater. and Design* **30** (2009) p. 2425-2430.

29. *M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, A. Kneissl, I. Anžel, S. Gudić, B. Kosec, M. Kliškić*, Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, *J. Alloy. Compd.* **509** (2011) p. 9782-9790.
30. *S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad*, Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu-Al-Ni-X (X=Mn or Ti), *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25** (2015) p. 1158–1170.